

Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

5 Beschreibung

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Stand der Technik

15 Ethoxylierte Polyamine und insbesondere Polyethylenimine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt, siehe US-PS 3,313,736, US-PS 4,891,160, US-PS 4,551,506 und WO-A-97/23546. Die ethoxylierten Polyamine werden beispielsweise in Reinigungszusammensetzungen verwendet.

20

Aus DE-A-2 227 546 ist die Verwendung von alkoxylierten Polyalkylenimininen zur Entwässerung von Rohölen bekannt. Die alkoxylierten Polyalkylenimine werden nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt, bei dem man in der ersten Stufe ein Mol eines Alkylenoxids, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polyethylenimin, in Gegenwart von Wasser mit einem Polyalkylenpolyamin unter Bildung von Hydroxyalkylgruppen umsetzt. In der zweiten Verfahrensstufe wird zunächst Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt, ein alkalischer Katalysator zugesetzt, Alkylenoxid aufgepreßt und die Reaktion bei Temperaturen zwischen 125° und 135°C unter Druck durchgeführt. Pro NH-Gruppe lagert man 10 bis 300 Alkylenoxideinheiten an. Die Alkoxylierung kann jedoch auch einstufig durchgeführt werden, indem man in Gegenwart von wasserhaltigen oder wasserfreien alkalischen Katalysatoren Alkylenoxid aufgepreßt und bei Temperaturen zwischen 125 und 135°C unter Druck mit Polyethylenimininen zur Reaktion bringt.

Aus EP-A-0,112,593 sind Detergensformulierungen bekannt, die ethoxylierte Amine enthalten. Die Herstellung der alkoxylierten Amine erfolgt dabei ebenfalls in zwei Stufen, wobei man in der ersten Stufe durch Einwirkung von Ethylenoxid ein hydroxyethyliertes Polyethylenimin und in der zweiten Stufe durch weitere Addition von Ethylenoxid bei Temperaturen von 130 bis 140°C unter erhöhtem Druck die erforderliche Menge an Ethylenoxid

anlagert. Der Ethoxylierungsgrad beträgt beispielsweise 15 bis 42.

- WO-A-97/20879 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
- 5 hydroxyalkylierten Polyethylenimininen durch Hydroxyalkylierung von Polyethylenimininen in einer oder zwei Verfahrensstufen zu Reaktionsprodukten, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten. Bei einstufiger Verfahrensführung werden wasserfreie Polyethylenimine und 1 bis
- 10 200 Mol-%, bezogen auf die Polyethylenimine, mindestens einer wasserfreien Base vorgelegt oder wäßrige Lösungen dieser Stoffe entwässert und nach dem Entfernen des gesamten Wassers bei Temperaturen von mehr als 135 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid umgesetzt. Alternativ dazu setzt man bei zweistufiger
- 15 Verfahrensführung in der ersten Stufe Polyethylenimin bei Temperaturen von 80 bis 100°C mit 0,7 bis 0,9 Mol, bezogen auf ein Mol NH-Gruppen im Polymerisat, mindestens eines Alkylenoxids in wäßriger Lösung und in der zweiten Verfahrensstufe das im ersten Schritt erhaltene Reaktionsprodukt in Gegenwart von 1 bis
- 20 20 Mol-%, bezogen auf Polyethylenimin, eines alkalischen Katalysators in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von 120 bis 150°C mit mindestens einem Alkylenoxid zu hydroxyalkylierten Polyethylenimininen, die 1 bis 200 Mol Alkylenoxidgruppen pro NH-Gruppe im Polyethylenimin enthalten, um. Die erhaltenen
- 25 alkoxylierten Produkte sind nur gering gefärbt.

- US-Patentanmeldung Serial No. 09/131,234 betrifft ein auf einer Aminosäure basierendes Polymer, Oligomer oder Copolymer mit mindestens 5 Mol-% Einheiten einer basischen Aminosäure aus der
- 30 Gruppe bestehend aus Lysin, Arginin, Ornithin, Tryptophan und deren Mischungen und mindestens etwa 5 Mol-% einer polymerisierbaren Verbindung aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen, alicyclischen Aminen, Diaminen, Triaminen, Tetraaminen, aliphatischen
- 35 Aminoalkoholen oder deren Mischungen. Diese Polymere, Oligomere oder Copolymere werden durch Kondensation der basischen Aminosäuren bei einer Temperatur von mindestens 120°C mit mindestens einer der polymerisierbaren Verbindungen hergestellt. Die Kondensationsprodukte kommen zur Verwendung als Additive für
- 40 Detergenzien und/oder andere Waschmittelzusätze in Betracht.

US-Patentanmeldung Serial No. 09/131,282 betrifft Kondensationsprodukte aus basischen Aminosäuren und copolymerisierbaren Verbindungen, die durch Kondensation von

3

- (a) einer basischen Aminosäure aus der Gruppe bestehend aus Lysin, Arginin, Ornithin, Tryptophan und deren Mischungen,
- 5 (b) einer copolymerisierbaren Verbindung aus der Gruppe bestehend aus gesättigten einbasischen Carbonsäuren, ungesättigten einbasischen Carbonsäuren, mehrbasischen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden, Diketenen, Monohydroxycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren und deren Mischungen und gegebenenfalls
- 10 (c) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Aminen, Lactamen, nicht-proteinogenen Aminosäuren, Alkoholen, alkoxylierten Alkoholen, alkoxylierten Aminen, Aminosuckern, Kohlenhydraten und Zuckercarbonsäuren

15 in einem molaren Verhältnis (a) : (b) von 100 : 1 bis 1 : 1 bei einer Temperatur von mindestens 120°C erhältlich sind. Die Kondensationsprodukte können als Zusatz in Detergenzien verwendet werden.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Kondensationsprodukte basischer Aminosäuren bereitzustellen.

Kurze Darstellung der Erfindung

25 Die obige Aufgabe wird gelöst mit alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymeren, bei denen es sich um die Additionsprodukte von Alkylenoxiden an

- 30 - Homokondensate basischer Aminosäuren,
- Kondensate von Gemischen aus zwei oder mehr basischen Aminosäuren und
- 35 - Cokondensate aus basischen Aminosäuren und cokondensierbaren Verbindungen

handelt.

40 Die Aufgabe wird auch gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten, kondensierten, basische Aminosäuren enthaltenden Polymeren, bei dem man

- Homokondensate basischer Aminosäuren,

- Kondensate von Gemischen aus zwei oder mehr basischen Aminosäuren und
 - Cokondensate aus basischen Aminosäuren und
- 5 cokondensierbaren Verbindungen

mit mindestens einem Alkylenoxid aus der Gruppe bestehend aus C2- bis C30-Alkylenoxiden und Styroloxid umgesetzt. Die alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden

10 Polymere können als Additive für Detergenzien verwendet werden.

Nähere Beschreibung der Erfindung

- 15 Kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere werden vorzugsweise durch thermische Kondensation von basischen Aminosäuren hergestellt. Andere Methoden zur Herstellung von basische Aminosäuren enthaltenden Polymeren beruhen auf chemischen Methoden (z.B. über N-Carbonsäureanhydride der
- 20 basischen Aminosäuren) oder auf Mikroorganismen. Basische Aminosäuren, die im folgenden als Verbindungen der Gruppe (a) bezeichnet werden, sind Lysin, Arginin, Ornithin, Tryptophan und deren Mischungen. Diese Verbindungen können in Form ihrer Hydrate, ihrer Ester mit niederen Alkoholen oder ihrer Salze,
- 25 beispielsweise ihrer Sulfate, Hydrochloride oder Acetate, eingesetzt werden. Die Ester der basischen Aminosäuren leiten sich vorzugsweise von einwertigen C1- bis C4-Alkoholen, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol ab. Bei Verwendung von
- 30 Hydrochloriden sollte der Ansatz zur Neutralisation von Chlorwasserstoff mit ungefähr äquivalenten Mengen einer Base versetzt werden. Als Basen sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid bevorzugt. Bei Verwendung eines Monohydrochlorids einer basischen Aminosäure ist ein Äquivalent einer Base
- 35 erforderlich, wohingegen im Fall von Dihydrochloriden zwei Äquivalente erforderlich sind. Als basische Aminosäure verwendet man vorzugsweise Lysinhydrat und wäßrige Lysinlösungen. Man kann Lysin auch in Form seines cyclischen Lactams, d.h. α -Amino- ϵ -caprolactam, einsetzen.

- 40 Mit basischen Aminosäuren cokondensierbare Verbindungen, die im folgenden als Verbindungen der Gruppe (b) bezeichnet werden, sind beispielsweise Verbindungen mit mindestens einer Carboxylgruppe, Carbonsäureanhydride, Diketene, Amine, Lactame, Alkohole,
- 45 alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Amine. Beispiele für carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind gesättigte einbasische Carbonsäuren, ungesättigte einbasische Carbonsäuren, mehrbasische

5

Carbonsäuren, Monohydroxycarbonsäuren, einbasische Polyhydroxycarbonsäuren, nicht-proteinogene Aminosäuren und deren Mischungen. Beispiele für gesättigte einbasische Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 5 Valeriansäure, Capronsäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachidinsäure, Behensäure, Myristinsäure, Undecansäure, 2-Ethylhexansäure und alle natürlich vorkommende Fettsäuren und deren Mischungen.

- 10 Beispiele für ungesättigte einbasische Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Erucasäure.

Beispiele für mehrbasische Carbonsäuren sind Oxalsäure,

- 15 Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Itaconsäure, Adipinsäure, Aconitsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Pyridindicarbonsäure, Furandicarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Diglykolsäure, Glutarsäure, substituierte C4-Dicarbonsäure, Sulfobernsteinsäure, C1- bis 20 C26-Alkylbernsteinsäuren, C2- bis C26-Alkenylbernsteinsäuren, 1,2,3-Propantricarbonsäuren, 1,1,3,3-Propantetracarbonsäuren, 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure, 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, 1,2,2,3-Propantetracarbonsäure, 1,3,3,5-Pentantetracarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure.

25

Beispiele für Monohydroxycarbonsäuren sind Äpfelsäure, Tartronsäure, Citronensäure und Isocitronensäure. Beispiele für Polyhydroxycarbonsäuren sind Weinsäure, Schleimsäure, Glycerinsäure, Bis(hydroxymethyl)propionsäure, Gluconsäure und 30 hydroxylierte ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Dihydroxystearinsäure.

Weitere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind nicht-proteinogene Aminosäuren. Beispiele hierfür sind

- 35 Anthranilsäure, N-Methylamino-substituierte Säuren wie N-Methylglycin, Dimethylaminoessigsäure, Ethanolaminoessigsäure, N-Carboxymethylaminosäuren, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiaminessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, 40 Hydroxyethylendiaminotriessigsäure, Diaminobernsteinsäure, C4-bis C26-Aminoalkylcarbonsäuren, wie z.B. 4-Aminobuttersäure, 6-Aminocapronsäure und 11-Aminoundecansäure.

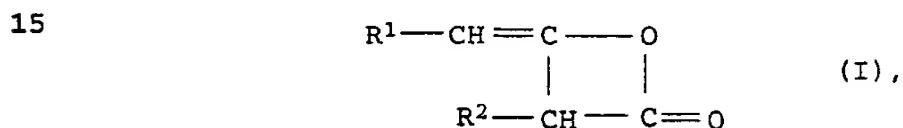
Weiter carboxylgruppenhaltige Verbindungen, die sich von

- 45 basischen Aminosäuren und α -Aminosäuren unterscheiden und die mit basischen Aminosäuren kondensiert werden können, sind

Zuckercarbonsäuren, wie z.B. Gluconsäure, Glucarsäure, Gluconolacton und Glucuronsäure.

Als cokondensierbare Verbindungen eignen sich außerdem

- 5 Carbonsäureanhydride, beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, Butantetracarbonsäuremonoanhydrid und -dianhydrid, Phthalsäureanhydrid, Acetylcitronensäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Aconitsäureanhydrid.
- 10 Beispiele für Diketene, die als cokondensierbare Verbindung in Betracht kommen, sind Alkyldiketene mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Diese Diketene lassen sich durch die folgende Formel charakterisieren



- 20 worin die Substituenten R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für H, gesättigtes oder ethylenisch ungesättigtes C_1 - bis C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_6 bis C_{22} -Alkyl stehen. Verbindungen der Formel (I) sind zum Beispiel Diketen, Methyldiketen, Hexyldiketen, Cyclohexyldiketen, Octyldiketen, Decyldiketen, Dodecyldiketen, Palmityldiketen, Stearyldiketen, Oleyldiketen, Octadecyldiketen, Eicosyldiketen, Docosyldiketen und Behenyldiketen.

Beispiele für Amine sind:

- 30 aliphatische und cycloaliphatische Amine, vorzugsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Stearylamin, Palmitylamin, 2-Ethylhexylamin, Isononylamin, Hexamethylenimin,
- 35 Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Dihexylamin, Ditridecylamin, N-Methylbutylamin, N-Ethylbutylamin; alicyclische Amine, vorzugsweise Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin;
- 40 Diamine, Triamine und Tetraamine, vorzugsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin, Neopentyldiamin, Hexamethylen-diamin, Octamethylen-diamin, Imidazol, 5-Amino-1,3-trimethylcyclohexylmethylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Tripropyltetraamin,

7

- 4,4'-Methylenbiscyclohexylamin, 4,4'-Methylenbis-(2-methylcyclohexylamin), 4,7-Dioxadecyl-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecyl-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecyl-1,13-diamin, 2-(Ethylamino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, 5 3-(Cyclohexylamino)propylamin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, Dimethyldipropylentriamin, 4-Aminomethyloctan-1,8-diamin, 3-(Diethylamino)propylamin, N,N-Diethyl-1,4-pentandiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Bis(hexamethylen)triamin, 10 Aminoethylpiperazin, Aminopropylpiperazin, N,N-Bis(aminopropyl)methylamin, N,N-Bis(aminopropyl)ethylamin, N,N-Bis(aminopropyl)hexylamin, N,N-Bis(aminopropyl)octylamin, N,N-Dimethyldipropylentriamin, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)amin, 15 N,N'-1,2-Ethandiylbis(1,3-propandiamin), N-(Aminoethyl)piperazin, N-(2-Imidazol)piperazin, N-Ethylpiperazin, N-(Hydroxyethyl)piperazin, N-(Aminoethyl)piperazin, N-(Aminopropyl)piperazin, N-(Aminoethyl)morpholin, N-(Aminopropyl)morpholin, N-(Aminoethyl)imidazol, 20 N-(Aminopropyl)imidazol, N-(Aminoethyl)hexamethylendiamin, N-(Aminopropyl)hexamethylendiamin, N-(Aminoethyl)ethylendiamin, N(Aminopropyl)ethylendiamin, N(Aminoethyl)butylendiamin, N(Aminopropyl)butylendiamin, Bis(aminoethyl)piperazin, Bis(aminopropyl)piperazin, Bis(aminoethyl)hexamethylendiamin, 25 Bis(aminopropyl)hexamethylendiamin, Bis(aminoethyl)ethylendiamin, Bis(aminopropyl)ethylendiamin, Bis(aminoethyl)butylendiamin, Bis(aminopropyl)butylendiamin,

- aliphatische Aminoalkohole, vorzugsweise 2-Aminoethanol, 30 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-[2-Aminoethyl)amino]ethanol, 2-Methylaminoethanol, 2-(Ethylamino)ethanol, 2-Butylaminoethanol, Diethanolamin, 3-[(Hydroxyethyl)amino]-1-propanol, Diisopropanolamin, Bis(hydroxyethyl)aminoethylamin, 35 Bis(hydroxypropyl)aminoethylamin, Bis(hydroxyethyl)aminopropylamin, Bis(hydroxypropyl)aminopropylamin;

- Aminozucker, wie z.B. Chitosan oder Chitosamin sowie 40 Verbindungen, die durch Reduktion von Kohlenhydraten mittels reduktiver Aminierung erhältlich sind, wie z.B. Aminosorbit oder Glucoseamin, und andere aminogruppenhaltige Verbindungen, wie z.B. Melamin, Harnstoff, Guanidin, Polyguanide, Piperidin, Morpholin, 2,6-Dimethylmorpholin und Tryptamin.

Bevorzugte Amine werden unter Hexamethyldiamin, Octylamin, Monoethanolamin, Octamethyldiamin, Diaminododecan, Decylamin, Dodecylamin und deren Mischungen ausgewählt.

- 5 Weitere mit basischen Aminosäuren cokondensierbare Verbindungen sind Lactame. Die Lactame enthalten beispielsweise 5 bis 13 Atome in dem Ring. Als Lactame eignen sich u.a. Butyrolactam, Caprolactam und Laurolactam.
- 10 Weitere mit basischen Aminosäuren cokondensierbare Verbindungen sind Alkohole. Die Alkohole können sich von einwertigen Alkoholen ableiten, wie beispielsweise von primären, sekundären oder tertiären Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol,
- 15 Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol und Behenylalkohol. Als Alkohole eignen sich ferner Polyole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Polyglycerine mit 2 bis 8 Glycerineinheiten, Erythrit,
- 20 Pentaerythrit und Sorbit.

Weitere cokondensierbare Verbindungen sind Kohlenhydrate, wie z.B. Glucose, Saccharose, Dextrine, Stärke und abgebaute Stärke sowie Maltose.

- 25 Die Alkohole können auch alkoxyliert sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Additionsprodukte von 1 bis 200 Mol eines C₂- bis C₄-Alkylenoxids an ein Mol des erwähnten Alkohols. Als Alkylenoxide eignen sich beispielsweise
- 30 Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxide. Vorzugsweise verwendet man Ethylenoxid und Propylenoxid oder man addiert Ethylenoxid und Propylenoxid in dieser oder in umgekehrter Reihenfolge an den Alkohol. Von besonderem Interesse sind die Additionsprodukte von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines
- 35 C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols oder an Fettalkohole. Die Alkohole können gegebenenfalls auch eine Doppelbindung enthalten, wie z.B. Oleylalkohol.

- Die basischen Aminosäuren können auch mit alkoxylierten Aminen
- 40 kondensiert werden, beispielsweise mit den Additionsprodukten von 5 bis 30 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Stearylamin, Oleylamin oder Palmitylamin.

- Die alkoxylierten, kondensierte Aminosäuren enthaltenden Polymere
- 45 der Verbindungen der Gruppen (a) und (b) enthalten diese beispielsweise in einem molaren Verhältnis von 100 : 1 bis 1 : 10 und vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von (a) zu (b) von

9

mehr als 1, beispielsweise mehr als 1,5 und vorzugsweise mehr als 2. Enthalten Verbindungen (b) mindestens zwei verschiedene funktionelle Gruppen, so wird vorzugsweise ein molares Verhältnis (a) : (b) von 1 : 1 bis 1 : 10 verwendet. Beispiele für derartige 5 Verbindungen (b) sind nicht-proteinogene Aminosäuren, Lactame, Aminoalkohole, Hydroxycarbonsäuren und Amino Zucker.

Bevorzugte Kondensationsprodukte, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der alkoxylierten, kondensierte basische 10 Aminosäuren enthaltenden Polymere verwendet werden, sind Homokondensate von basischen Aminosäuren und Cokondensate, die durch Kondensation von

- (a) Lysin und 15
- (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, Octansäure, Propionsäure, Essigsäure, 2-Ethylhexansäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und deren Mischungen erhältlich 20 sind, sowie

Kondensationsprodukte, die durch Kondensation von

- (a) Lysin und 25
- (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiamin, Octylamin, Aminocaprinsäure, Aminolaurinsäure, ϵ -caprolactam, Laurolactam und C_{14}/C_{22} -Alkyldiketenen erhältlich sind. 30

Um das Ausgangsmaterial für die Herstellung der alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere zu erhalten, kann man die Kondensation der basischen Aminosäuren, ihrer Mischungen oder mindestens einer basischen Aminosäure mit 35 mindestens einer cokondensierbaren Verbindung in Substanz, in einem organischen Lösungsmittel oder in wässrigem Medium durchführen. Vorteilhafterweise führt man die Kondensation in Wasser bei einer Konzentration der zu kondensierenden Verbindungen von 10 bis 98 Gew.-% bei einer Temperatur von 120° 40 bis 300°C durch. Nach einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens führt man die Kondensation in Wasser bei einer Konzentration der zu kondensierenden Verbindungen von 20 bis 70 Gew.-% unter Druck bei einer Temperatur von 140° bis 250°C durch. Die Kondensation dieser Verbindungen kann jedoch auch in 45 einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Glykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykol, einwertigen Alkoholen,

Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an einwertige Alkohole, an Amine oder an Carbonsäuren, durchgeführt werden. Einige dieser Lösungsmittel können mit den basischen Aminosäuren reagieren.

5

Man kann die Kondensation beispielsweise in Gegenwart von Wasser entweder in wäßriger Lösung oder in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel starten. Die Kondensation der Verbindungen kann dann in Gegenwart von Wasser weitergeführt

10 werden. Alternativ dazu kann man das Wasser vor der Kondensation der Verbindungen abdestillieren. Die Kondensation kann auch unter Entfernung von Wasser, das bei der Kondensation entsteht, durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das bei der Kondensation entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dies kann
15 unter erhöhtem Druck, Normaldruck oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Die Kondensationsdauer hängt von der Wahl der Reaktionsbedingungen ab und liegt im allgemeinen im Bereich von 1 Minute bis 50 Stunden, vorzugsweise von 30 Minuten bis 16 Stunden. Polykondensate mit niedrigem Molekulargewicht können
20 auch in einem druckdicht verschlossenen Behälter hergestellt werden, indem man das im Lauf der Polykondensation gebildete Wasser höchstens teilweise entfernt.

Gegebenenfalls kann die Kondensation auch in Gegenwart einer
25 Mineralsäure als Katalysator durchgeführt werden. Die Mineralsäurekonzentration kann 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-% betragen. Als Mineralsäuren eignen sich beispielsweise unterphosphorige Säure, Hypodiphosphorsäure, phosphorige Säure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und deren Mischungen. Neben
30 den Säuren können auch deren Alkali-, Ammonium- und Erdalkalimetallsalze als Katalysator verwendet werden.

Die als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden
35 Polymere verwendeten Kondensationsprodukte von

- Homokondensaten basischer Aminosäuren
 - Kondensaten von Gemischen aus zwei oder mehr basischen
40 Aminosäuren und
 - Cokondensaten von basischen Aminosäuren und cokondensierbaren Verbindungen
- 45 haben beispielsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 300 bis 1.000.000, vorzugsweise von 300 bis 20.000 und ganz besonders bevorzugt von 300 bis 2.000. Sie sind im allgemeinen

11

wasserlöslich oder lassen sich leicht in Wasser dispergieren. Die Aminogruppen des Ausgangsmaterials können als freies Amin oder in Form ihrer Ammoniumsalze vorliegen, welche durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit einer Mineralsäure, z.B.

- 5 Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, oder mit einer organischen Säure, wie z.B. Methansulfonsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure oder Citronensäure, erhältlich sind.

Die kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Verbindungen,
10 wie z.B.

- Homokondensate basischer Aminosäuren,
- Kondensate von Gemischen aus zwei oder mehr basischen Aminosäuren und
- 15 - Cokondensate aus basischen Aminosäuren und cokondensierbaren Verbindungen

werden durch Alkoxylierung so modifiziert, daß sie Einheiten von Alkylenoxiden aus der Gruppe bestehend aus C2- bis
20 C30-Alkylenoxiden und Styroloxid enthalten. Die Alkylenoxide werden vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxiden und deren Mischungen ausgewählt. Die alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere enthalten pro Mol NH-Bindungen von primären und
25 sekundären Aminogruppen des Ausgangsmaterials 0,1 bis 100, vorzugsweise 0,5 bis 30, Mol eines addierten, d.h. einkondensierten, Alkylenoxids. Ganz besonders bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, die 0,7 bis 2,5 oder 17
30 bis 25 Mol eines Alkylenoxids pro NH-Bindung enthalten.

Die Alkoxylierungsreaktion kann nach vorbekannten Methoden zur Modifizierung von Polyethylenimin einstufig oder zweistufig durchgeführt werden.

35

Bei einstufiger Verfahrensführung erhitzt man das Ausgangsmaterial (die oben beschriebenen kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Verbindungen) und mindestens eine wasserfreie Base unter Druck und in der Regel unter Stickstoff in
40 einem Autoklaven zusammen mit einem Alkylenoxid bei Temperaturen zwischen 80 und 180°C, vorzugsweise von 100 bis 150°C. Wenn das Ausgangsmaterial und der basische Katalysator in wäßriger Lösung vorliegen, so wird Wasser abd stilliert, vorzugsweise unter vermindertem Druck, und der Rückstand vor der Alkoxylierung
45 getrocknet. Die Wasserentfernung kann mittels azeotroper

Destillation erfolgen, beispielsweise durch Zusatz eines Streckmittels, wie z.B. Benzol, Toluol oder Xylol.

- Bei zweistufiger Verfahrensführung werden die NH-Gruppen des
- 5 Ausgangsmaterials zunächst hydroxyalkyliert, indem man in der ersten Verfahrensstufe das Ausgangsmaterial mit 0,7 bis 1,2 Mol, vorzugsweise 0,85 bis 1,1 Mol, bezogen auf ein Mol N-H-Bindungen im Polymer, mindestens eines Alkylenoxids in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 80 bis 140°C umsetzt. Das so erhaltene
 - 10 Reaktionsprodukt enthält 0,1 bis 1 Mol Alkylenoxideinheiten pro N-H-Bindung des Ausgangsmaterials und wird gegebenenfalls in der zweiten Verfahrensstufe mit mindestens einem Alkylenoxid zu alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymeren mit mehr als einem Mol, vorzugsweise 2 bis 100 Mol,
 - 15 Alkylenoxideinheiten pro N-H-Bindung im Polymer umgesetzt. Im zweiten Schritt erfolgt die Reaktion in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und in Abwesenheit von Wasser bei Temperaturen von 100 bis 150°C. Die Alkoxylierung in der ersten Verfahrensstufe ist beispielsweise nach 1 bis 10 Stunden,
 - 20 vorzugsweise 1,5 bis 8 Stunden, vollständig. Die Reaktionsdauer in der zweiten Verfahrensstufe beträgt beispielsweise 2 bis 30 Stunden, vorzugsweise 3 bis 18 Stunden. Die Alkoxylierung in der ersten Verfahrensstufe erfolgt in der Regel unter Normaldruck, kann aber auch bei Drücken von bis zu 20 bar in
 - 25 einem Autoklaven erfolgen. Im einstufigen Verfahren und im zweiten Schritt des zweistufigen Verfahrens erfolgt die Alkoxylierung unter Drücken von mehr als 1 bar bis 20 bar und vorzugsweise bei 2 bis 10 bar.
 - 30 Als alkalische Katalysatoren für die Alkoxylierung eignen sich beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalimentallalkoholate, wie Natrium- oder Kaliummethanolat, Kaliumethanolat, Kaliumisopropanolat und Kalium-t-butylat. Anstelle der Kaliumsalze oder im Gemisch damit
 - 35 kann man auch die entsprechenden Natriumalkoholate einsetzen. Außerdem eignen sich Natriumhydrid und Hydrotalcit, der gegebenenfalls modifiziert sein kann, als Katalysator. Weitere Beispiele für alkalische Katalysatoren sind Calicumoxid oder Bariumoxid. Die Menge an alkalischem Katalysator beträgt
 - 40 beispielsweise 0,5 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 Mol-%, bezogen auf die N-H-Bindungen der kondensierte Aminosäuren enthaltenden Polymere. Die Alkoxylierung kann in einem Lösungsmittel erfolgen. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol,
 - 45 Isopropanol, n-Propanol und Isobutanol, sowie Kohlenwasserstoffe,

wie Toluol und Xylol. Nach Abschluß der Reaktion entfernt man den Katalysator und das gegebenenfalls eingesetzte Lösungsmittel.

Zur Modifizierung kann man die alkoxylierten, kondensierte
5 basische Aminosäuren enthaltenden Polymere mit einem Alkylierungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Alkylhalogeniden, Benzylhalogeniden und Dialkylsulfaten umsetzen. Als Alkylhalogenide eignen sich beispielsweise C1- bis C22-Alkylhalogenide. Bevorzugte Alkylierungsmittel sind
10 Benzylchlorid, Methylchlorid, Ethylchlorid, Laurylchlorid, Palmitylchlorid, Stearylchlorid, Methyliodid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

Die alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden
15 Polymere sowie ihre alkylierten Derivate werden als Additive für Detergenzien verwendet.

Die erfindungsgemäßen alkoxylierten, kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere haben im Vergleich zu den
20 meisten kationischen Tensiden eine verminderte Algtoxizität.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte (M_w) wurden mit Hilfe der wäßrigen Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung einer Mischung aus Acetonitril und Wasser im Volumenverhältnis
25 von 20:80 als mobile Phase, Säulen mit Waters Ultrahydrogel 500, 250, 250 und 120 sowie UV-Detektion bei einer Wellenlänge von 230 nm bestimmt. Für die Kalibrierung wurden Pullulane-Standards mit engen Molekulargewichtsverteilungen verwendet.

30 Die Bestimmung des Aminfunktionalitätsgehalts erfolgte durch potentiometrische Titration mit einer Standardlösung von alkoholischer Trifluormethansulfonsäure.

Beispiele:

35

Kondensat 1:

Kondensationsprodukt von L-Lysin

40 L-Lysinmonohydrat (821 g, 5,0 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 6 h auf 170°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 3,15 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von Wasser aus dem
45 Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Die Reaktionstemperatur wurde 0,5 h bei 170°C gehalten, um verbliebenes Lösungsmittel und flüchtige Produkte zu entfernen.

Die viskose Schmelze wurde auf 115°C abgekühlt und langsam mit 500 g Wasser versetzt, was eine klare gelbe Lösung ergab, die dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die erhaltene Polymerlösung besaß einen Feststoffgehalt von 56,8%. Das Molekulargewicht M_w des Polymers betrug 1930 g/Mol.

Kondensat 2:

Kondensationsprodukt von L-Lysin

10

L-Lysinmonohydrat (985,2 g, 6,0 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 7 h auf 196°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 11,55 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Die Reaktionstemperatur wurde 0,5 h bei 180°C gehalten, um verbliebenes Lösungsmittel und flüchtige Produkte zu entfernen. Die erhaltene viskose Schmelze wurde aus der Apparatur ausgetragen und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Molekulargewicht M_w des Polymers betrug 5820 g/Mol.

Kondensat 3:

25 Kondensationsprodukt von L-Lysin und Aminocapronsäure im molaren Verhältnis von 1:1

L-Lysinmonohydrat (656,8 g, 4,0 Mol), Aminocapronsäure (524,7 g, 4,0 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 7 h auf 196°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 7,65 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von flüchtigen Stoffen aus dem Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Die erhaltene viskose Schmelze wurde aus der Apparatur ausgetragen und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Molekulargewicht M_w des Polymers betrug 3970 g/Mol.

Kondensat 4:

40

Kondensationsprodukt von L-Lysin und epsilon-Caprolactam im molaren Verhältnis von 1:1

L-Lysinmonohydrat (492,6 g, 3,0 Mol), epsilon-Caprolactam (339,5 g, 3,0 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 6 h auf

15

170°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 2,1 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von flüchtigen Substanzen aus dem Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Dann wurde die Reaktion 30 Min. bei 180°C und Normaldruck fortgesetzt. Die
5 erhaltene viskose Schmelze wurde auf 90°C abgekühlt, aus der Apparatur ausgetragen und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Molekulargewicht M_w des Polymers betrug 4020 g/Mol.

Kondensat 5:

10

Kondensationsprodukt von L-Lysin und Hexamethyldiamin im molaren Verhältnis von 5:1

L-Lysinmonohydrat (492,6 g, 3,0 Mol), Hexamethyldiamin (69,6 g,
15 0,6 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 6 h auf 180°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 4,1 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von flüchtigen Substanzen aus dem
20 Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Dann wurde die Reaktion 30 Min. bei 180°C und Normaldruck fortgesetzt. Die erhaltene viskose Schmelze wurde auf 90°C abgekühlt, aus der Apparatur ausgetragen und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Molekulargewicht M_w des Polymers betrug 5140 g/Mol.

25

Beispiel 1:

Polylysin-2EO

30 400 g einer 56,8%igen wäßrigen Lösung von Kondensat 1 wurden in eine 3,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Dann wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und auf 120°C erhitzt. Dann wurden 100 g (2,27 Mol) Ethylenoxid zugesetzt, wobei der Innendruck auf 8,0 bar anstieg. Das
35 Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 120°C gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann entspannt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und flüchtigen Produkten unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurden 317 g einer hochviskosen, orangefarbenen Lösung erhalten.

40 Beispiel 2:

Polylysin-20EO

150 g des Produkts gemäß Beispiel 1 und 5,3 g Kaliumhydroxid
45 wurden vermischt und in eine 3,5-l-Druckapparatur eingefüllt. Dann wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und auf 120°C erhitzt. Dann wurden innerhalb von 2 h 916 g (20,81 Mol)

Ethylenoxid zugesetzt, wobei der Innendruck auf 8,0 bar anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 120°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und flüchtigen Produkten unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurden 1051 g eines viskosen, dunkelorange-farbenen Öls erhalten.

Beispiel 3:

10 Polylysin·1PO

335,4 g Kondensat 2 wurden in 535 ml Methanol gelöst und in eine 3,5-l-Druckapparatur eingefüllt. Dann wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült, druckdicht verschlossen und auf 100°C erhitzt. Dann wurden 87,4 g (1,51 Mol) Propylenoxid zugesetzt, wobei der Innendruck auf 4,6 bar anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 100°C gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann entspannt, was 945,8 g einer dunkelorange-farbenen Lösung ergab.

20 Beispiel 4

Polylysin-co(Aminocaprinsäure)·1,6 PO

300 g Kondensat 3 wurden in 300 ml Methanol gelöst, in eine 3,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Dann wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und auf 100°C erhitzt. Dann wurden 115 g (1,98 Mol) Propylenoxid zugesetzt, wobei der Innendruck auf 4,6 bar anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 100°C gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann entspannt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und flüchtigen Produkten unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurden 374 g eines dunkelorange-farbenen, hochviskosen Öls erhalten.

Beispiel 5

35

Polylysin-co(Caprolactam)·2EO

850 g einer 63,9%igen wäßrigen Lösung von Kondensat 4 wurden in eine 3,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Dann wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und auf 120°C erhitzt. Dann wurden 187,8 g (4,27 Mol) Ethylenoxid zugegeben, wobei der Innendruck auf 8,0 bar anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 120°C gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann entspannt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und flüchtigen Produkten unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurden 710 g eines hellorange-farbenen, hochviskosen Öls erhalten.

Beispiel 6

Polylysin-co(Hexamethylendiamin)·2EO

5 250 g Kondensat 5 wurden in 300 ml Methanol gelöst, in eine 3,5-l-Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Dann wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und auf 120°C erhitzt. Dann wurden 176,2 g (4,0 Mol) Ethylenoxid zugesetzt, wobei der Innendruck auf 7,0 bar anstieg. Das Reaktionsgemisch
10 wurde 2 h bei 120°C gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann entspannt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und flüchtigen Produkten unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurden 401 g eines bräunlichen, hochviskosen Öls erhalten.

15 Beispiel 7

Modifizierung von Polylysin-co(Caprolactam)·2EO mit Dimethylsulfat

150 g einer 49,2%igen wäßrigen Lösung des Polymers gemäß Beispiel
20 5 wurden in einen Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetprüher eingefüllt. Die Lösung wurde unter Stickstoff auf 70°C erhitzt und langsam mit 9,64 g Dimethylsulfat versetzt. Es wurde noch 2 h weitergerührt, wobei der pH-Wert durch Zutropfen von 1,3 g 25%iger Natronlauge
25 bei 8,0 gehalten wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine hellorangefarbene Lösung mit einem Feststoffgehalt von 56,8% erhalten.

Beispiel 8

30

Modifizierung von Polylysin-co(Caprolactam)·2EO mit Dimethylsulfat

150 g einer 49,2%igen wäßrigen Lösung des Polymers gemäß Beispiel
5 wurden in einen Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung,
35 Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetprüher eingefüllt. Die Lösung wurde unter Stickstoff auf 75°C erhitzt und langsam mit 5,35 g Dimethylsulfat versetzt. Es wurde noch 2 h weitergerührt, wobei der pH-Wert durch Zutropfen von 0,7 g 25%iger Natronlauge bei 8,0 gehalten wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde
40 eine hellorangefarbene Lösung mit einem Feststoffgehalt von 46,2% erhalten.

Beispiel 9

45 Modifizierung von Polylysin-co(Caprolactam)·2EO mit Benzylchlorid

150 g einer 49,2%igen wäßrigen Lösung des Polymers gemäß Beispiel 5 wurden in einen Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetprüher eingefüllt. Die Lösung wurde unter Stickstoff auf 70°C erhitzt und langsam mit 9,68 g Benzylchlorid versetzt. Es wurde noch 2 h weitergerührt, wobei der pH-Wert durch Zutropfen von 4,1 g 25%iger Natronlauge bei 8,0 gehalten wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine hellorangefarbene Lösung mit einem Feststoffgehalt von 49,9% erhalten.

10

Beispiel 10

Modifizierung von Polylysin-co(Caprolactam)·2EO mit Benzylchlorid

15 150 g einer 49,2%igen wäßrigen Lösung des Polymers gemäß Beispiel 5 wurden in einen Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung, Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetprüher eingefüllt. Die Lösung wurde unter Stickstoff auf 70°C erhitzt und langsam mit 5,38 g Benzylchlorid versetzt. Es wurde noch 2 h weitergerührt, 20 wobei der pH-Wert durch Zutropfen von 2,7 g 25%iger Natronlauge bei 8,0 gehalten wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine hellorangefarbene Lösung mit einem Feststoffgehalt von 46,2% erhalten.

25

30

35

40

45

Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende
Polymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

5 Ansprüche

1. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende
Polymere, bei denen es sich um die Additionsprodukte von
Alkylenoxiden an
- 10
- Homokondensate basischer Aminosäuren,
 - Kondensate von Gemischen aus zwei oder mehr basischen
Aminosäuren und
- 15
- Cokondensate aus basischen Aminosäuren und
cokondensierbaren Verbindungen
- handelt.
- 20
2. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende
Polymere nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die
basischen Aminosäuren aus der Gruppe bestehend aus Lysin,
Arginin, Ornithin und Tryptophan ausgewählt sind.
- 25
3. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende
Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich
bei der basischen Aminosäure um Lysin handelt.
- 30
4. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende
Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
cokondensierbaren Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus
carbonsäuregruppenhaltigen Verbindungen,
Carbonsäureanhydriden, Diketenen, Aminen, Lactamen,
- 35
- Alkoholen, alkoxylierten Alkoholen und alkoxylierten Aminen
ausgewählt sind.
5. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende
Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere durch
Kondensation von
- 40
- (a) Lysin, gegebenenfalls zusammen mit

- (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, Octansäure, Propionsäure, Essigsäure, 2-Ethylhexansäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und deren Mischungen,
- 5 erhältlich sind.
6. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 10 kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere durch Kondensation von
- (a) Lysin mit
- 15 (b) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiamin, Octylamin, Aminocapronsäure, Aminolaurinsäure, ϵ -Caprolactam, Laurolactam und C14-/C22-Alkyldiketenen
- 20 erhältlich sind.
7. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 25 kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 300 bis 1.000.000 aufweisen.
8. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 30 Einheiten von Alkylenoxiden aus der Gruppe bestehend aus C2- bis C30-Alkylenoxiden und Styroloxid enthalten.
9. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 35 Einheiten von Alkylenoxiden aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxiden und deren Mischungen enthalten.
10. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 40 kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere pro Mol NH-Bindungen von primären und sekundären Aminogruppen 0,1 bis 100 Mol eines Alkylenoxids einkondensiert enthalten.
- 45 11. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kondensierte basische Aminosäuren enthaltenden Polymere pro

21

Mol NH-Bindungen von primären und sekundären Aminogruppen 0,5 bis 20 Mol eines Alkylenoxids einkondensiert enthalten.

12. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Einheiten von Alkylenoxiden aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und deren Mischungen enthalten.
13. Alkoxylierte, kondensierte, Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von (a) zu (b) sich auf 100 : 1 bis 1 : 10 beläuft.
14. Alkoxylierte, kondensierte, Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von (a) zu (b) größer als 1 ist.
15. Alkoxylierte, kondensierte basische Aminosäuren enthaltende Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Umsetzung mit einem Alkylierungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Alkylhalogeniden, Benzylhalogeniden und Dialkylsulfaten modifiziert worden sind.
16. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten, kondensierten, basische Aminosäuren enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man
- Homokondensate basischer Aminosäuren,
 - Kondensate von Gemischen aus zwei oder mehr basischen Aminosäuren und/oder
 - Cokondensate aus basischen Aminosäuren und cokondensierbaren Verbindungen
- mit mindestens einem Alkylenoxid aus der Gruppe bestehend aus C2- bis C30-Alkylenoxiden und Styroloxid umgesetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylenoxide aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid auswählt.
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylenoxid Ethylenoxid einsetzt.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymere mit einem Alkylierungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Alkylhalogeniden, Benzylhalogeniden und Dialkylsulfaten alkyliert.

5

20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymere mit einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Benzylchlorid, Methylchlorid, Ethylchlorid, Laurylchlorid, Palmitylchlorid, Stearylchlorid, Methyliodid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat alkyliert.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/04293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G69/10 C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 980 862 A (AJINOMOTO KK) 23 February 2000 (2000-02-23) page 4, line 14 - line 35; claims ---	1
A	WO 99 07813 A (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 18 February 1999 (1999-02-18) claims ---	1, 16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1980-01032C XP002144882 & JP 54 148898 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 21 November 1979 (1979-11-21) abstract --- -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2000

Date of mailing of the international search report

23/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 112 593 A (PROCTER & GAMBLE) 4 July 1984 (1984-07-04) cited in the application claims -----	1-20
A	WO 97 20879 A (BASF AG ET AL.) 12 June 1997 (1997-06-12) cited in the application claims -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 00/04293

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0980862	A	23-02-2000	CN 1247188 A JP 2000119233 A	15-03-2000 25-04-2000
WO 9907813	A	18-02-1999	AU 8900898 A AU 8901798 A EP 1009790 A EP 1009791 A WO 9907814 A	01-03-1999 01-03-1999 21-06-2000 21-06-2000 18-02-1999
JP 54148898	A	21-11-1979	NONE	
EP 0112593	A	04-07-1984	US 4597898 A AT 44762 T AU 575034 B AU 2280283 A CA 1220395 A DE 3380216 D DK 20491 A DK 598283 A,B, EG 17032 A FI 834748 A,B, GB 2133415 A,B GB 2175597 A,B GB 2180249 A,B GR 82407 A HK 58390 A HK 58790 A HK 74590 A IE 56486 B JP 1773204 C JP 4054719 B JP 59166598 A KR 9104887 B MX 158122 A NO 834730 A,B, SG 43190 G SG 43490 G SG 44090 G US 4891160 A CA 1213286 A	01-07-1986 15-08-1989 21-07-1988 28-06-1984 14-04-1987 24-08-1989 06-02-1991 24-06-1984 30-10-1993 24-06-1984 25-07-1984 03-12-1986 25-03-1987 13-12-1984 10-08-1990 10-08-1990 28-09-1990 14-08-1991 14-07-1993 01-09-1992 19-09-1984 15-07-1991 09-01-1989 25-06-1984 17-08-1990 17-08-1990 17-08-1990 02-01-1990 28-10-1986
WO 9720879	A	12-06-1997	DE 19544739 A	05-06-1997

1

2

3

4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .donales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04293

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G69/10 C08G69/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 980 862 A (AJINOMOTO KK) 23. Februar 2000 (2000-02-23) Seite 4, Zeile 14 - Zeile 35; Ansprüche ---	1
A	WO 99 07813 A (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Ansprüche ---	1, 16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1980-01032C XP002144882 & JP 54 148898 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 21. November 1979 (1979-11-21) Zusammenfassung --- -/--	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 112 593 A (PROCTER & GAMBLE) 4. Juli 1984 (1984-07-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-20
A	WO 97 20879 A (BASF AG ET AL.) 12. Juni 1997 (1997-06-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .ionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0980862 A	23-02-2000	CN 1247188 A JP 2000119233 A	15-03-2000 25-04-2000
WO 9907813 A	18-02-1999	AU 8900898 A AU 8901798 A EP 1009790 A EP 1009791 A WO 9907814 A	01-03-1999 01-03-1999 21-06-2000 21-06-2000 18-02-1999
JP 54148898 A	21-11-1979	KEINE	
EP 0112593 A	04-07-1984	US 4597898 A AT 44762 T AU 575034 B AU 2280283 A CA 1220395 A DE 3380216 D DK 20491 A DK 598283 A,B, EG 17032 A FI 834748 A,B, GB 2133415 A,B GB 2175597 A,B GB 2180249 A,B GR 82407 A HK 58390 A HK 58790 A HK 74590 A IE 56486 B JP 1773204 C JP 4054719 B JP 59166598 A KR 9104887 B MX 158122 A NO 834730 A,B, SG 43190 G SG 43490 G SG 44090 G US 4891160 A CA 1213286 A	01-07-1986 15-08-1989 21-07-1988 28-06-1984 14-04-1987 24-08-1989 06-02-1991 24-06-1984 30-10-1993 24-06-1984 25-07-1984 03-12-1986 25-03-1987 13-12-1984 10-08-1990 10-08-1990 28-09-1990 14-08-1991 14-07-1993 01-09-1992 19-09-1984 15-07-1991 09-01-1989 25-06-1984 17-08-1990 17-08-1990 17-08-1990 02-01-1990 28-10-1986
WO 9720879 A	12-06-1997	DE 19544739 A	05-06-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/04293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/10 C08G69/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 980 862 A (AJINOMOTO KK) 23 February 2000 (2000-02-23) page 4, line 14 - line 35; claims	1
A	WO 99 07813 A (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 18 February 1999 (1999-02-18) claims	1, 16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1980-01032C XP002144882 & JP 54 148898 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 21 November 1979 (1979-11-21) abstract -/--	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2000

Date of mailing of the international search report

23/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/04293

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 112 593 A (PROCTER & GAMBLE) 4 July 1984 (1984-07-04) cited in the application claims	1-20
A	WO 97 20879 A (BASF AG ET AL.) 12 June 1997 (1997-06-12) cited in the application claims	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0980862 A	23-02-2000	CN 1247188 A JP 2000119233 A	15-03-2000 25-04-2000
WO 9907813 A	18-02-1999	AU 8900898 A AU 8901798 A EP 1009790 A EP 1009791 A WO 9907814 A	01-03-1999 01-03-1999 21-06-2000 21-06-2000 18-02-1999
JP 54148898 A	21-11-1979	NONE	
EP 0112593 A	04-07-1984	US 4597898 A AT 44762 T AU 575034 B AU 2280283 A CA 1220395 A DE 3380216 D DK 20491 A DK 598283 A,B, EG 17032 A FI 834748 A,B, GB 2133415 A,B GB 2175597 A,B GB 2180249 A,B GR 82407 A HK 58390 A HK 58790 A HK 74590 A IE 56486 B JP 1773204 C JP 4054719 B JP 59166598 A KR 9104887 B MX 158122 A NO 834730 A,B, SG 43190 G SG 43490 G SG 44090 G US 4891160 A CA 1213286 A	01-07-1986 15-08-1989 21-07-1988 28-06-1984 14-04-1987 24-08-1989 06-02-1991 24-06-1984 30-10-1993 24-06-1984 25-07-1984 03-12-1986 25-03-1987 13-12-1984 10-08-1990 10-08-1990 28-09-1990 14-08-1991 14-07-1993 01-09-1992 19-09-1984 15-07-1991 09-01-1989 25-06-1984 17-08-1990 17-08-1990 17-08-1990 02-01-1990 28-10-1986
WO 9720879 A	12-06-1997	DE 19544739 A	05-06-1997

INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 30 November 2000 (30.11.00)	
International application No.: PCT/EP00/04293	Applicant's or agent's file reference: 0050/049993
International filing date: 12 May 2000 (12.05.00)	Priority date: 19 May 1999 (19.05.99)
Applicant: MOHR, Bernhard et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
02 September 2000 (02.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

Patente, Marken u. Lizenzen

14. JULI 2000

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 04 July 2000 (04.07.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/049993	
International application No. PCT/EP00/04293 ✓	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00) ✓
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 May 1999 (19.05.99) ✓	09/314,116 ✓	US	20 June 2000 (20.06.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Peggy Steunenbergh

Telephone No. (41-22) 338 83 38

VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049993	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 04293	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/05/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/05/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

ATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patente, Marken u. Lizenzen

- 8. DEZ. 2000

Date of mailing (day/month/year) 30 November 2000 (30.11.00)		
Applicant's or agent's file reference 0050/049993		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP00/04293 ✓	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00) ✓	Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP, JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 30 November 2000 (30.11.00) under No. WO 00/71601

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No (41-22) 338 83 38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

3

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049993	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/04293	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)	Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 69/10		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 September 2000 (02.09.00)	Date of completion of this report 19 February 2001 (19.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/04293

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-18, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-20, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/04293

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Novelty (PCT Article 33(2)):

Novelty is recognized for the subject matter of the current Claims 1 to 20 since none of the search report citations discloses alkoxylated polymers based on basic amino acids which are obtained by adding alkylene oxides to homo- or co-condensates of the amino acids.

2. Inventive step (PCT Article 33(3)):

WO-A-99/07813 (D1), which is considered the closest prior art, describes detergent compositions containing condensation polymers of amino acids and of basic amino acids in particular (see Claims 1 to 10). The polymers as per the present application differ from those in D1 in that they are additionally reacted with at least one alkylene oxide. The object of the present invention is thus the preparation of further condensation products based on basic amino acids. The approach as per Claims 1 and 16 is considered inventive since D1 makes no suggestion of a further reaction of this nature of the condensation polymers.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1, in conformity with page 11, lines 9 to 20, of the description, should make it clear that the alkylene oxides are C₂ to C₃₀ alkylene oxides or styrene oxide.
2. Page 2 of the description refers to two US applications as prior art. The corresponding prior WO publications (WO-A-99/07814 and WO-A-99/07813) should be cited instead.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 21 FEB 2001

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049993	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04293	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 19/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G69/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d	Bevollmächtigter Bediensteter Krätzschar, U 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-18 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-20 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V.:

1. Neuheit (Art. 33(2) PCT):

Die Neuheit wird für den Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-20 anerkannt, da keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente alkoxylierte Polymere auf Basis von basischen Aminosäuren, die durch Addition von Alkylenoxiden an Homo- oder Cokondensate der Aminosäuren erhalten werden, offenbart.

2. Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT):

Das Dokument WO-A-99/07813 (D1), das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet wird, beschreibt Detergenzienzusammensetzungen, die Kondensationspolymere von Aminosäuren und insbesondere von basischen Aminosäuren enthalten (siehe Ansprüche 1-10). Die Polymere gemäß der vorliegenden Anmeldung unterscheiden sich von denen in D1 dadurch, daß sie zusätzlich mit mindestens einem Alkylenoxid umgesetzt werden. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit in der Bereitstellung weiterer Kondensationsprodukte auf Basis von basischen Aminosäuren. Die Lösung gemäß den Ansprüchen 1 und 16 wird als erfinderisch erachtet, da D1 keinerlei Hinweis auf eine weitere derartige Umsetzung der Kondensationspolymere gibt.

Zu Punkt VIII.:

1. Entsprechend der Beschreibung auf Seite 11, Zeilen 9-20 sollte im Anspruch 1 klargestellt werden, daß es sich bei den Alkylenoxiden um C₂- bis C₃₀-Alkylenoxide oder Styroloxid handelt.
2. Die Beschreibung auf Seite 2 verweist auf zwei US-Anmeldeschriften als Stand der Technik. Stattdessen sollten hier die entsprechenden vorveröffentlichten WO-Dokumente (WO-A-99/07814 bzw. WO-A-99/07813) zitiert werden.

